

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number : 10-130286

(43) Date of publication of application : 19.05.1998

(51) Int.CI.

C07F 9/50
B01J 31/24
C07C253/30
C07C255/21
C07F 15/00
// C07B 53/00
C07B 61/00
C07M 7:00

(21) Application number : 08-303555

(71) Applicant : TAKASAGO INTERNATL CORP

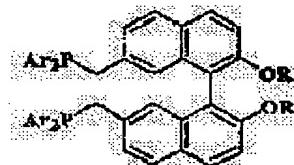
(22) Date of filing : 30.10.1996

(72) Inventor : TAMAO KYOKO
INAGAKI KOJI
SAYO NOBORU

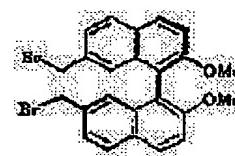
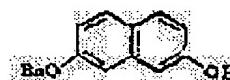
(54) NEW OPTICALLY ACTIVE DIPHOSPHINE, ITS DERIVED TRANSITION METAL COMPLEX, AND PRODUCTION OF OPTICALLY ACTIVE SUBSTANCE

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a new specific optically active diphosphine that has a binaphthyl skeleton, and has substrate selectivity, reaction conversion, catalytic activity which are useful as a catalyst for an asymmetric synthetic reaction, etc.



SOLUTION: This new specific optically active diphosphine of formula I (R is a 1–4C lower alkyl; Ar is a phenyl which may have a 1–4C lower alkyl group and/or a 1–4C lower alkoxy group as a substituent) is obtained by synthesizing binaphthyl dibromide of formula III (Me is methyl) by using 3-benzyloxy-7-hydroxynaphthalene as a starting material, and making the binaphthyl dibromide react with diphenylphosphonyl lithium in a solvent.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 24.02.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3441605

[Date of registration] 20.06.2003

[Number of appeal against examiner's decision of
rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(1)

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-130286

(43)公開日 平成10年(1998)5月19日

(51) Int.Cl.^a
 C 07 F 9/50
 B 01 J 31/24
 C 07 C 253/30
 255/21
 C 07 F 15/00

識別記号

F I
 C 07 F 9/50
 B 01 J 31/24
 C 07 C 253/30
 255/21
 C 07 F 15/00

Z

A

審査請求 未請求 請求項の数4 FD (全9頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平8-303555

(22)出願日 平成8年(1996)10月30日

(71)出願人 000169466

高砂香料工業株式会社

東京都港区高輪3丁目19番22号

(72)発明者 玉尾 京子

京都府京都市上京区河原町通丸太町上の出
水町262-201

(72)発明者 稲垣 孝治

三重県安芸郡河芸町一色1370-2

(72)発明者 佐用 昇

神奈川県平塚市西八幡1丁目4番11号 高
砂香料工業株式会社総合研究所内

(74)代理人 弁理士 小野 信夫

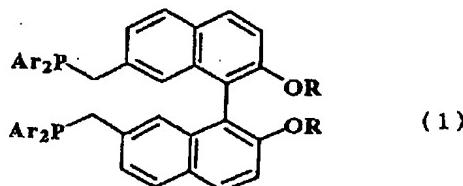
(54)【発明の名称】 新規光学活性ジホスフィン及び該化合物より得られる遷移金属錯体及び該錯体の存在下にて光学活性体を得る方法

(57)【要約】

【課題】 不斉合成反応の触媒として、従来の BINAP 誘導体とは異なった、基質への選択性、反応転化率、触媒活性、光学純度などを有するジホスフィン配位子を提供すること。

【解決手段】 下式(1)で表される光学活性ジホスフィンおよびこのジホスフィンに、遷移金属化合物を作用させることにより得られる遷移金属錯体並びにこの錯体の存在下にて光学活性体を得る方法。

【化1】

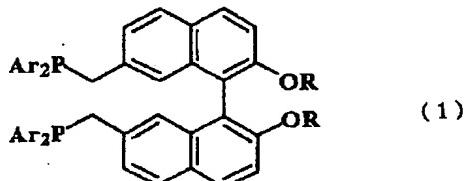


(式中、Rは炭素数1ないし4の低級アルキル基、Arは置換基として炭素数1ないし4の低級アルキル基及び／又は炭素数1ないし4の低級アルコキシ基を有しても良いフェニル基を示す)

【特許請求の範囲】

【請求項1】 一般式(1)

【化1】



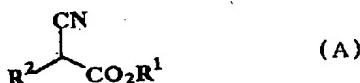
(式中、Rは炭素数1ないし4の低級アルキル基、Arは置換基として炭素数1ないし4の低級アルキル基及び／又は炭素数1ないし4の低級アルコキシ基を有しても良いフェニル基を示す)で表される光学活性ジホスフィン。

【請求項2】 請求項第1項記載のジホスフィンに、遷移金属化合物を作用させることにより得られる遷移金属錯体。

【請求項3】 遷移金属がルテニウム、ロジウム、イリジウムまたはパラジウムである請求項第2項記載の遷移金属錯体。

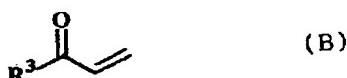
【請求項4】 請求項第3項記載の遷移金属錯体の存在下、次の式(A)

【化2】



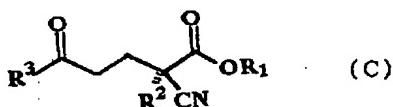
(式中、R¹は炭素数1ないし8のアルキル基を、R²は炭素数1ないし4の低級アルキル基を示す)で表されるα-シアノエステルを、式(B)

【化3】



(式中、R³は炭素数1ないし4の低級アルキル基または置換基を有していても良いフェニル基を示す)で表されるビニルケトン化合物へ付加させることを特徴とする、式(C)。

【化4】



(式中、R¹、R²およびR³は前記した意味を有する)で表される光学活性δ-オキソ-α-シアノエステルの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は新規な光学活性ジホ

スフィンに関し、さらに詳細には、この光学活性ジホスフィン、これを配位子とする、種々の不斉合成反応の触媒として有用な遷移金属錯体並びにこれを用いる光学活性体の製造方法に関する。

【0002】

【從来の技術】從来より、多くの遷移金属錯体が有機合成反応の触媒として使用されており、特に、貴金属錯体は安定で取り扱いが容易であるため、高価であるにも関わらず広く利用されている。これら貴金属錯体等の遷移金属錯体を触媒として使用する多くの合成の研究がなされており、これまでの手段では不可能とされていた、不斉反応を含む有機合成反応を可能にした数多くの報告がなされている。

【0003】このような不斉触媒反応に用いられる光学活性な配位子には種々のタイプのものがあるが、その中で最も優れた不斉認識能を持つものの一つに2,2'-ビス(ジフェニルホスフィノ)-1,1'-ビナフチル(以下、単に「BINAP」という)配位子がある。そして、このBINAPを配位子とするPd錯体は不斉炭素-炭素結合生成反応であるオレフィンへのヘック(Heck)反応に非常に優れた触媒活性、エナンチオ選択性を示す事が小沢ら(J. Am. Chem. Soc., 1991年、113巻、1417頁)、及び柴崎ら(J. Org. Chem., 1989年、54巻、4738頁)によって報告されている。

【0004】しかしながら、マイケル(Michael)付加反応等の他の炭素-炭素結合生成反応については、まだほとんど有効な触媒がないというのが現状であった。最近、TRAPというフェロセニル基が二つ繋がったC₂キラリティーを持ち、金属にトランス配位する配位子が伊藤ら(J. Am. Chem. Soc., 1992年、114巻、8295頁)によって報告され、マイケル付加反応において優れた性能を有することが見いだされた。しかししながら、この配位子は合成上取り扱いが困難な試薬を用いねばならず、工業的に製造することは困難であった。

【0005】また、ビナフチル骨格の7,7'一位にジフェニルホスフィノ基を有する配位子の合成が高谷ら(Tetrahedron: Asymmetry, 1994年、5巻、32頁)によって報告されているが、このものを用いた不斉反応については報告されていない。

【0006】

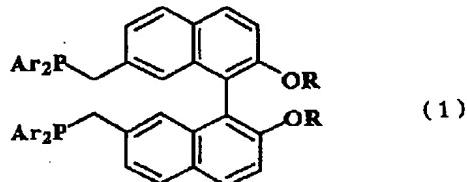
【発明が解決しようとする課題】上述のように、不斉合成反応の触媒として、從来のBINAP誘導体とは異なった、基質への選択性、反応転化率、触媒活性、光学純度などを有するジホスフィン配位子が望まれていた。本発明は、これらの要望を満足せしめることを課題とするものである。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、不斉合成反応において触媒能を有する配位子に関して、鋭意研究

を行った結果、ビナフチル骨格の7位および7'位に、ジフェニルホスフィノメチル基を有するジホスフィン化合物は、不斉触媒反応に用いられる配位子として極めて優れたものであることを見いだし、本発明を完成するに至った。

【0008】すなわち、本発明の目的は、一般式(1)
【化5】



(式中、Rは炭素数1ないし4の低級アルキル基、Arは置換基として炭素数1ないし4の低級アルキル基及び／又は炭素数1ないし4の低級アルコキシ基を有しても良いフェニル基を示す)で表される光学活性ジホスフィンを提供するものである。また、本発明の別の目的は、上記ジホスフィンに遷移金属化合物を作用させることにより得られる遷移金属錯体を提供することである。更

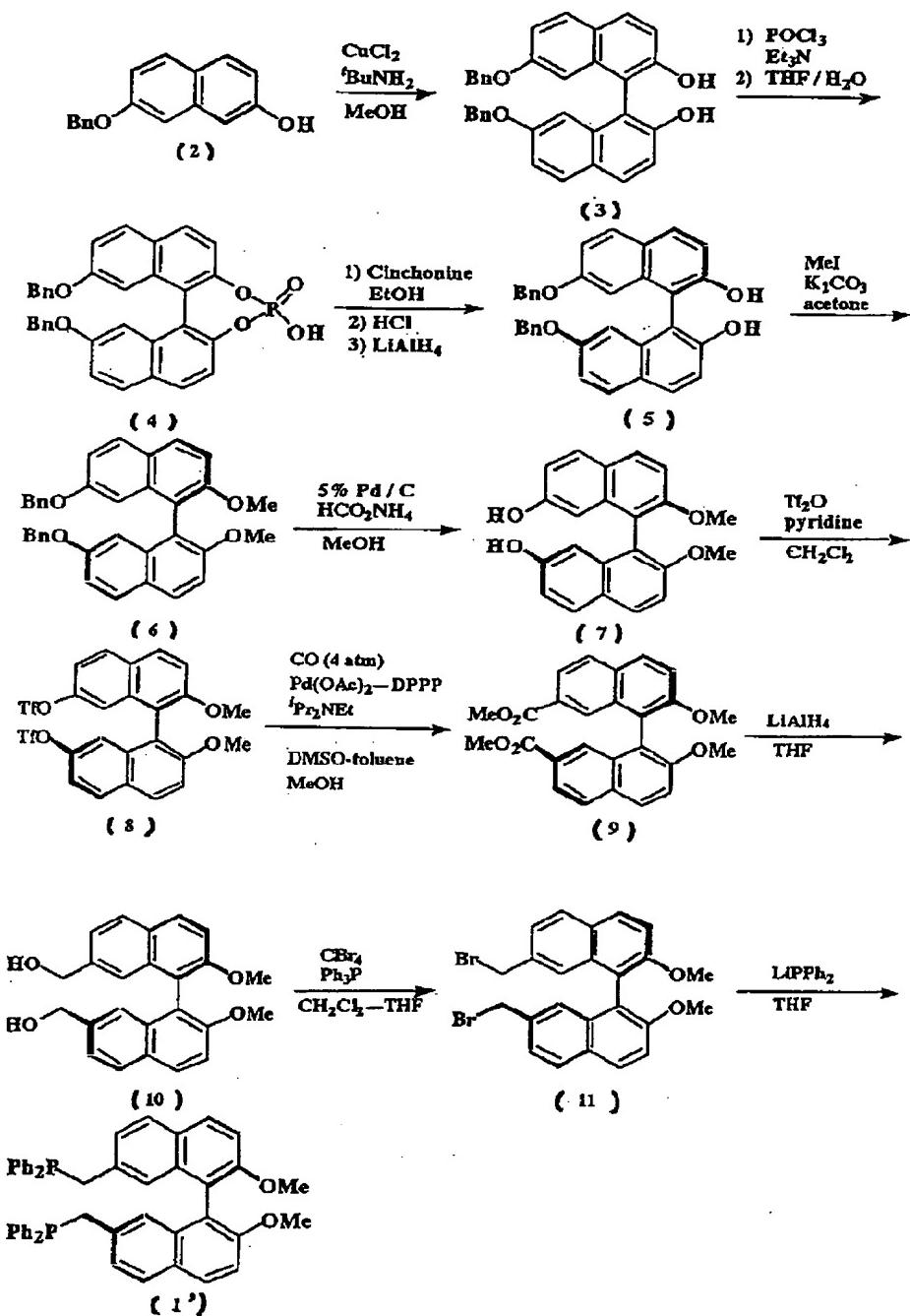
に、本発明の他の別の目的は、当該遷移金属錯体の存在下、ビニルケトン化合物に α -シアノエステルを付加させ、光学活性 δ -オキソ- α -シアノエステルを製造する方法を提供することである。

【0009】

【発明の実施の形態】本発明のジホスフィン(1)において、基Rの具体例としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、t-ブチル基等が挙げられ、また、基Arとしては、フェニル基、4-トリル基、4-アニシル基、3,5-キシリル基等が挙げられる。なお、本発明のジホスフィン(1)には光学活性体及びラセミ体が存在するが、本発明はこれらの光学異性化合物のいずれも含むものである。本発明のジホスフィン配位子(1)は、例えば次の反応式によって示される方法により製造される。なお、この反応式は、(1)中、Rがメチル、Arがフェニルのものを例に取り示してある。

【0010】

【化6】



【0011】この方法は、まず、J. Reederら (J. Org. Chem., 1994年、59巻、3151頁) の方法に従って、2-ベンジルオキシ-7-ヒドロキシナフタレン (2) をCuCl₂およびt-BuNH₂を用い、メタノール中でカップリング反応させて7,7'-ビス(ベンジルオキシ)-2,2'-ジヒドロキシ-1,1'-ビナフチル (3)とし、これにオキシ塩化リンを作用させて環状ホスフェート (4)とした後、シンコニン (Cinchonine) (S体) を用いて光学分割し、更に、塩酸と水素化リチウムアルミニウム (LiAlH₄) を作用させて

(R)-7,7'-ビス(ベンジルオキシ)-2,2'-ジヒドロキシ-1,1'-ビナフチル (5)とする。なお上記の光学分割で、シンコニジン (Cinchonidine) (R体) を用いると化合物 (5) の (S) 体が得られる。

【0012】次に、上記で得られた (R)-7,7'-ビス(ベンジルオキシ)-2,2'-ジヒドロキシ-1,1'-ビナフチル (5) をヨウ化メチルでジメチル体 (6)とした後、Pd/C、キ酸アンモニウムを用いてベンジル基を脱保護し、(R)-7,7'-ジヒドロキシ-2,2'-ジメトキシ-1,1'-ビナフチル (7)を得、更

に無水トリフラーートを作用させてジトリフラーート(8)とする。これに、Pd触媒を用い一酸化炭素およびメタノールを反応させて(R)-7,7'-ビス(メトキカルボニル)-2,2'-ジメトキシ-1,1'-ビナフチル(9)とする。

【0013】最後に、上で得たエステル(9)を、LiAlH₄を用いて還元してアルコール(10)とし、CBr₄-Ph₃Pを用いてジブロミド(11)とした後、ジフェニルホスフィニルリチウムを反応させて、目的物である(R)-7,7'-ビス(ジフェニルホスフィノメチル)-2,2'-ジメトキシ-1,1'-ビナフチル(1')を得る。

【0014】上記方法は、Rがメチル、Arがフェニル以外の(1)の化合物を得るために同様に利用できるものである。

【0015】このようにして得られる本発明の化合物(1)は、配位子として遷移金属と共に錯体を形成する。この錯体を形成する金属としては、ロジウム、パラジウム、ルテニウム、イリジウム、ニッケル等が挙げられ、形成される錯体としては、例えば以下のものが挙げられる。なお、以下に示す、遷移金属錯体の式中ににおいて、codは1,5-シクロオクタジエンを、nbdはノルボルナジエンを、Phはフェニルを、Acはアセチルをそれぞれ示す。また、Lは本発明化合物(1)の典型例として、(R)-7,7'-ビス(ジフェニルホスフィノメチル)-2,2'-ジメトキシ-1,1'-ビナフチルを示す。

【0016】ロジウム錯体：具体的にロジウム錯体を製造するには、日本化学会編「第4版 実験化学講座」、第18巻、有機金属錯体、1991年、丸善、339-344頁に記載の方法等に従い、例えば、ビス(シクロオクタ-1,5-ジエン)ロジウム(I)テトラフロロホウ酸塩と本発明の(1)を反応せしめれば良い。得られるロジウム錯体の具体例としては、例えば以下のものを挙げることができる。

【0017】

Rh(CO)(acac)(L)
 [Rh(cod)(L)]ClO₄
 [Rh(cod)(L)]PF₆
 [Rh(cod)(L)]BF₄
 [Rh(nbd)(L)]ClO₄
 [Rh(nbd)(L)]PF₆
 [Rh(nbd)(L)]BF₄
 Rh(cod)(L)Cl
 Rh(nbd)(L)Cl
 Rh(cod)(L)Br
 Rh(nbd)(L)Br

【0018】パラジウム錯体：パラジウム錯体は、魚住および林ら(Y. Uozumi and T. Hayashi, J. Am. Chem. Soc., 1991, 113, 9887.)に記載の方法に従って、例え

ば、Lとπ-アリルパラジウムクロリドを反応させることにより調製できる。得られるパラジウム錯体の具体例としては、例えば以下のものを挙げができる。

【0019】

PdCl₂(L)

(π-アリル)Pd(L)
 [Pd(L)]ClO₄
 [Pd(L)]PF₆
 [Pd(L)]BF₄

【0020】ルテニウム錯体：ルテニウム錯体を製造するには、真島ら(K. Mashima, K. Kusano, T. Ohta, R. Noyori, H. Takaya, J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1208(1989))に記載の方法に従い、例えば[Ru(p-シメン)I₂]₂とLとを塩化メチレンとエタノール中で加熱攪拌することにより調製することができる。得られるロジウム錯体の具体例としては、例えば以下のものを挙げができる。

【0021】

[RuCl(ベンゼン)(L)]Cl
 [RuBr(ベンゼン)(L)]Br
 [RuI(ベンゼン)(L)]I
 [RuCl(p-シメン)(L)]Cl
 [RuBr(p-シメン)(L)]Br
 [RuI(p-シメン)(L)]I
 [RuCl(メシチレン)(L)]Cl
 [RuBr(メシチレン)(L)]Br
 [RuI(メシチレン)(L)]I
 [RuCl(ヘキサメチルベンゼン)(L)]Cl
 [RuBr(ヘキサメチルベンゼン)(L)]Br
 [RuI(ヘキサメチルベンゼン)(L)]I

【0022】イリジウム錯体：イリジウム錯体は、真島ら(K. Mashima, T. Akutagawa, X. Zhang, T. Taketomi, H. Kumobayashi, S. Akutagawa, J. Organomet. Chem., 1992, 428, 213.)に記載の方法に従って、例えばLと[Ir(cod)(CH₃CN)₂]BF₄と、テトラヒドロフラン中にて攪拌下に反応させることにより調製できる。得られるイリジウム錯体の具体例としては、例えば以下のものを挙げができる。

【0023】

[Ir(cod)(L)]ClO₄
 [Ir(cod)(L)]PF₆
 [Ir(cod)(L)]BF₄
 [Ir(nbd)(L)]ClO₄
 [Ir(nbd)(L)]PF₆
 [Ir(nbd)(L)]BF₄
 Ir(cod)(L)Cl
 Ir(nbd)(L)Cl
 Ir(cod)(L)Br
 Ir(nbd)(L)Br

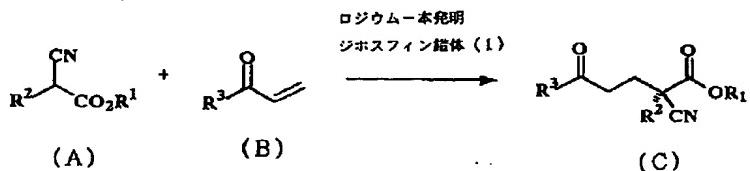
【0024】上記のようにして、本発明のジホスфин

(1) と遷移金属化合物から得られた遷移金属錯体は、不斉合成用触媒として利用することができ、例えば、下に示す α -シアノエステル(A)をビニルケトン化合物(B)に付加させて、光学活性 δ -オキソ- α -シアノ

エステル(C)を製造する反応(マイケル付加反応)の触媒として用いることができる。

【0025】

【化7】



(式中、 R^1 は炭素数1ないし8のアルキル基を、 R^2 は炭素数1ないし4の低級アルキル基を示し、 R^3 は炭素数1ないし4の低級アルキル基または置換基を有しても良いフェニル基をそれぞれ示す)

【0026】すなわち、上記反応においては、ジホスフィン(1)の(R)-体(S)-体のもののいずれか一方を選択し、これを配位子とした遷移金属錯体を触媒として用いることにより、光学活性体を合成することができ、所望する絶対配置の目的物を得ることができる。

【0027】上記反応の出発原料である α -シアノエステル(A)の基 R^1 の具体例としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、t-ブチル基、ジイソプロピルメチル基等が、また基 R^2 の具体例としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、t-ブチル基等がそれぞれ挙げられる。また、ビニルケトン化合物(B)の基 R^3 の具体例としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、t-ブチル基、フェニル基、2-、3-もしくは4-アニシル基、2-、3-もしくは4-クロロフェニル基、2-、3-もしくは4-フルオロフェニル基、2-、3-もしくは4-トリフルオロメチルフェニル基、2-、3-もしくは4-トリル基等がそれぞれ挙げられる。

【0028】一方、反応に使用される溶媒としては、メタノール、エタノール、イソプロパノール、ベンゼン、トルエン、酢酸エチル、THF、塩化メチレン、1,2-ジクロロエタン、アセトン等を用いることができる。

【0029】上記反応において、用いられる触媒の量は、基質に対して0.01ないし10mol%程度であり、好ましくは0.05ないし5mol%程度である。

更に反応は、通常、10~100°C程度の温度、好ましくは、20~50°C程度の温度で、10ないし100時間程度反応させることにより終了するが、これらの条件は使用される反応物質などの量により適宜変更しうる。

【0030】

【実施例】以下に実施例および参考例を挙げ、本発明を

更に詳細に説明するが、本発明はこれらによってなんら制約されるものではない。

【0031】なお、各実施例における物性の測定に用いた装置は次の通りである。

^1H NMR: JEOL JMN-EX-270 (270 MHz)

^{31}P NMR: JEOL JMN-EX-270 (109 MHz)

旋光度: 日本分光 DIP-360

ガスクロマトグラフ: 島津製作所 QC-15A

質量分析計: 島津製作所 QP-1000

【0032】参考例 1

7,7'-ビス(ベンジルオキシ)-2,2'-ジヒドロキシ-1,1'-ビナフチルの合成: 2-ベンジルオキシ-7-ヒドロキシナフタレン 23.6 g (0.094 mol) および CuCl₂ 25.6 g (0.19 mol) にメタノール 600 ml を加えた。これに、t-BuNH₂ 56.32 g (0.77 mol) とメタノール 200 ml とを 1.5 時間かけて滴下し、その後 20 時間攪拌した。氷浴で冷却した反応混合物に 6 N-HCl 200 ml を滴下した。メタノールをエバボレーターで留去し、酢酸エチルを加えて、分液操作を行った。有機層を飽和食塩水で洗浄後、溶媒を留去し、残渣をトルエン-シクロヘキサンを用いて再結晶したところ、7,7'-ビス(ベンジルオキシ)-2,2'-ジヒドロキシ-1,1'-ビナフチルが 20 g (収率 85%) 得られた。

【0033】 ^1H NMR (CDCl₃) δ: 4.69 および 4.83 (d, J = 11.8, 4H), 4.99 (s, 2H), 6.48 (d, J = 2.4, 2H), 7.10 (dd, J = 9.0 および 2.4, 2H), 7.15~7.25 (m, 12H), 7.80 (d, J = 9.0, 2H), 7.89 (d, J = 9.0, 2H)

【0034】参考例 2

7,7'-ビス(ベンジルオキシ)-2,2'-ジヒドロキシ-1,1'-ビナフチルの光学分割:

(i) 7,7'-ビス(ベンジルオキシ)-2,2'-ジヒドロキシー-1,1'-ビナフチル 33.7 g (67.7 mmol) と塩化メチレン 100 ml の溶液に、オキシ塩化リソ 16 ml (171.7 mmol)、続いでトリエチルアミン 25 ml (179.2 mmol) を加える。最初発熱するが、その後20°Cで1時間攪拌し、氷水 200 ml 中に注ぐ。分液後、有機層を水 (100 ml × 2) で洗浄し、溶媒を留去する。残渣にTHF/H₂O 300 ml を加えて2時間環流する。反応混合物を酢酸エチル (100 ml × 3) で抽出し、飽和食塩水で洗浄後、溶媒を留去すると燐酸水素 7,7'-ビス(ベンジルオキシ-1,1'-ビナフチル)-2,2'-ジイル 36.7 g (収率 97%) が得られた。

【0035】(ii) この燐酸水素 7,7'-ビス(ベンジルオキシ-1,1'-ビナフチル)-2,2'-ジイル 27.1 g (48.4 mmol) とシンコニン (Cinchonine) 14.3 g (48.6 mmol) をエタノール 300 ml に加え、還流して溶解し、徐々に放冷する。析出した結晶をろ別し 16.5 g の結晶を得、さらに母液を濃縮し 3.7 g の結晶を得た。これらを合わせて、エタノール/水 (4/1) で再結晶すると 12.1 g (収率 59%) のシンコニン塩が得られた。

【0036】(iii) 得られたシンコニン塩 12 g (14 mmol) をクロロホルム 200 ml に溶解し、6 N-HCl (75 ml × 3) で抽出した。有機層を水で洗浄し、溶媒を留去すると燐酸水素 (-)-7,7'-ビス(ベンジルオキシ-1,1'-ビナフチル)-2,2'-ジイルが 7.9 g (収率 100%) で得られた。

【0037】(iv) 燐酸水素 (-)-7,7'-ビス(ベンジルオキシ-1,1'-ビナフチル)-2,2'-ジイル 6.0 g (10.7 mmol) をTHF 150 ml に溶かし、LiAlH₄ 2 g (50 mmol) を加え、2時間環流した後氷浴で冷却し、水を徐々に滴下する。酢酸エチルで抽出後、飽和食塩水で洗浄し、溶媒を留去すると (R)-(-)-7,7'-ビス(ベンジルオキシ)-2,2'-ジヒドロキシー-1,1'-ビナフチル 5.05 g (収率 95%) が得られた。

【0038】実施例 1

(R)-(-)-7,7'-ビス(ベンジルオキシ)-2,2'-ジメトキシ-1,1'-ビナフチルの合成：ジヒドロキシー-1,1'-ビナフチル 7.37 g (14.6 mmol) および炭酸カリウム (K₂CO₃) 7.37 g (53.3 mmol) にアセトン 80 ml を加え、そこへヨウ化メチル 2.8 ml (45.0 mmol) を入れて室温で60時間攪拌した。反応混合物をろ別し、ろ液を濃縮し、残渣をイソプロパノールで再結晶操作を行ったところ、(R)-(-)-7,7'-ビス(ベンジルオキシ)-2,2'-ジメトキシ-1,1'-ビナフチル 5.89 g (収率 76%) が得られた。

【0039】m.p. : 126.5-127°C

$[\alpha]_D^{23}$: -132° (c 1.28, CHCl₃)
¹H NMR (270 MHz, CDCl₃) δ: 3.66 (s, 6H), 4.70 (s, 4H), 6.43 (d, J=2.3 Hz, 2H), 7.06 (dd, J=8.9, 2.6 Hz, 2H), 7.10-7.14 (m, 4H), 7.17-7.21 (m, 4H), 7.77 (d, J=9.2 Hz, 2H), 7.88 (d, J=8.9 Hz, 2H).

【0040】実施例 2

(R)-(-)-7,7'-ジヒドロキシー-2,2'-ジメトキシ-1,1'-ビナフチルの合成：(R)-(-)-7,7'-ビス(ベンジルオキシ)-2,2'-ジメトキシ-1,1'-ビナフチル 5.89 g (11.2 mmol)、5%Pd/C 11.9 g (5.59 mmol) および硝酸アンモニウム 7.11 g (11.3 mmol) にメタノール 140 ml を加え、63時間還流した。反応混合物を室温まで冷却し、セライトを用いて汎過した。汎液を濃縮し、エーテルを加え、水で洗浄した。溶媒を留去すると (R)-(-)-7,7'-ジヒドロキシー-2,2'-ジメトキシ-1,1'-ビナフチル 3.33 g (収率 86%) が得られた。

【0041】m.p. : 207-209°C

$[\alpha]_D^{23}$: -119° (c 1.07, EtOH)
¹H NMR (270 MHz, CDCl₃) δ: 3.75 (s, 6H), 4.81 (s, 2H), 6.36 (d, J=2.3 Hz, 2H), 6.93 (dd, J=8.9, 2.3 Hz, 2H), 7.27 (d, J=8.9 Hz, 2H), 7.76 (d, J=8.9 Hz, 2H), 7.87 (d, J=8.9 Hz, 2H).

【0042】実施例 3

(R)-(-)-7,7'-ビス(トリフルオロメタンスルホニルオキシ)-2,2'-ジメトキシ-1,1'-ビナフチルの合成：(R)-(-)-7,7'-ジヒドロキシー-2,2'-ジメトキシ-1,1'-ビナフチル 4.48 g (12.9 mmol) およびピリジン 3.2 ml (39.6 mmol) を塩化メチレン 80 ml に溶かし、氷浴で冷却し、無水トリフルオロメタンスルホン酸 5.3 ml (31.5 mmol) をくわえ、室温で4時間攪拌した。

【0043】反応混合物を濃縮し、酢酸エチルを加え、1N-HCl、飽和NaHCO₃、飽和食塩水で洗浄した。溶媒を留去すると (R)-(-)-7,7'-ビス(トリフルオロメタンスルホニルオキシ)-2,2'-ジメトキシ-1,1'-ビナフチル 7.8 g (収率 100%) が得られた。

【0044】m.p. : 139-141°C

$[\alpha]_D^{22}$: -61° (c 1.17, CHCl₃)
¹H NMR (270 MHz, CDCl₃) δ: 3.79 (s, 6H), 4.81 (s, 2H), 6.97 (d, J=8.9 Hz, 2H).

=2.6 Hz, 2H), 7.22 (dd, J=8.9, 2.6 Hz, 2H), 7.53 (d, J=9.2 Hz, 2H), 7.96 (d, J=9.2 Hz, 2H), 8.06 (d, J=8.9 Hz, 2H).

【0045】実施例 4

(R) - (-) - ジメチル 2,2' - ジメトキシ - 1,1' - ビナフタレン - 7,7' - ジカルボキシラートの合成 : (R) - (-) - 7,7' - ビス (トリフルオロメタンスルホニルオキシ) - 2,2' - ジメトキシ - 1,1' - ビナフチル 3.0 g (4.92 mmol)、Pd(OAc)₂ 166 mg (0.74 mmol)、1,3 - ジフェニルホスフィノプロパン 310 mg (0.75 mmol)、ジイソプロピルエチルアミン 3.4 ml (1.5 mmol) およびメタノール 10 ml (24.7 mmol) を 100 ml のオートクレーブに入れ、これにジメチルスルホキシド (DMSO) 15 ml およびトルエン 15 ml を加え、一酸化炭素雰囲気 (4 atm) 下、反応温度 80°C で 6 時間攪拌した。

【0046】反応混合物を室温まで冷却し、水を加え酢酸エチルで抽出した。有機層を 1 N-HCl、飽和 NaHCO₃、飽和食塩水で洗浄した。溶媒を留去した後、シリカゲルカラムクロマトグラフィー (ヘキサン - 塩化メチレン) で精製したところ (R) - (-) - ジメチル 2,2' - ジメトキシ - 1,1' - ビナフタレン - 7,7' - ジカルボキシラート 1.33 g (収率 63%) が得られた。

【0047】mp. : 222-223 °C

$[\alpha]_D^{22}$: -11.7° (c 1.05, CHCl₃)
¹H NMR (270 MHz, CDCl₃) δ : 3.76 (s, 6H), 3.77 (s, 6H), 7.57 (d, J = 9.2 Hz, 2H), 7.87-7.92 (m, 6H), 8.04 (d, J = 9.2 Hz, 2H).

【0048】実施例 5

(R) - (-) - 7,7' - ビス (ヒドロキシメチル) - 2,2' - ジメトキシ - 1,1' - ビナフチルの合成 :
(R) - (-) - ジメチル 2,2' - ジメトキシ - 1,1' - ビナフタレン - 7,7' - ジカルボキシラート 2.39 g (5.55 mmol)、LiAlH₄ 1.27 g (33.4 mmol) および THF 80 ml を還流下 3 時間攪拌した。冰浴で冷却し、水 1.3 ml、3 N-NaOH 1.3 ml、水 3.9 ml を徐々に滴下した。反応混合物をセライトを用いて涙過し、ろ液を濃縮したところ (R) - (-) - 7,7' - ビス (ヒドロキシメチル) - 2,2' - ジメトキシ - 1,1' - ビナフチル 0.4 g (収率 98%) が得られた。

【0049】mp. : 207-210 °C

$[\alpha]_D^{22}$: +46.2° (c 0.53, アセトン)
¹H NMR (270 MHz, CDCl₃) δ : 3.76 (s, 6H), 4.54 (s, 4H), 7.01 (s, 2H), 7.35 (d, J = 8.6 Hz, 2H), 7.45

(d, J = 9.2 Hz, 2H), 7.87 (d, J = 8.6 Hz, 2H), 7.97 (d, J = 9.2 Hz, 2H).

【0050】実施例 6

(R) - 7,7' - ビス (プロモメチル) - 2,2' - ジメトキシ - 1,1' - ビナフチルの合成 : (R) - (-) - 7,7' - ビス (ヒドロキシメチル) - 2,2' - ジメトキシ - 1,1' - ビナフチル 2.20 g (5.88 mmol)、四臭化炭素 4.95 g (14.9 mmol)、THF 40 ml および塩化メチレン 10 ml の中にトリフェニルホスフィン 4.64 g (17.7 mmol) を加え、室温で 6 時間攪拌した。反応混合物を濃縮し、シリカゲルカラムクロマトグラフィー (ヘキサン - 塩化メチレン) で精製したところ (R) - 7,7' - ビス (プロモメチル) - 2,2' - ジメトキシ - 1,1' - ビナフチル 2.26 g (収率 77%) が得られた。

【0051】¹H NMR (270 MHz, CDCl₃) δ : 3.76 (s, 6H), 4.40 (s, 4H), 7.07 (d, J = 2.0 Hz, 2H), 7.37 (dd, J = 8.6, 2.0 Hz, 2H), 7.46 (d, J = 8.9 Hz, 2H), 7.87 (d, J = 8.6 Hz, 2H), 7.97 (d, J = 8.9 Hz, 2H).

【0052】実施例 7

(R) - 7,7' - ビス (ジフェニルホスフィノメチル) - 2,2' - ジメトキシ - 1,1' - ビナフチルの合成 : トリフェニルホスフィン 2.60 g (9.93 mmol)、Li 364 mg (52.4 グラム原子) の THF 8.0 ml 溶液を室温で 13 時間攪拌した。この中に 2-クロロ-2-メチルプロパン 1.08 ml (9.93 mmol) を加え、室温で 3 時間攪拌した。この反応溶液を (R) - 7,7' - ビス (プロモメチル) - 2,2' - ジメトキシ - 1,1' - ビナフチル 2.60 g (9.93 mmol) および THF 20 ml 中に移し、その後、還流下で 51 時間攪拌した。

【0053】反応混合物を室温まで冷却し、溶媒を留去した後残渣をトルエンに溶かし水で洗浄した。溶媒を留去後、トルエン - エタノールを用いて再結晶を行うと (R) - 7,7' - ビス (ジフェニルホスフィノメチル) - 2,2' - ジメトキシ - 1,1' - ビナフチル 2.11 g (収率 68%) が得られた。

【0054】mp. : 146-148 °C

$[\alpha]_D^{26}$: -206.2° (c 1.02, CHCl₃)

¹H NMR (270 MHz, CDCl₃) δ : 3.31 (d, J = 2.3 Hz, 4H), 3.62 (s, 6H), 6.76 (s, 2H), 7.01-7.33 (m, 24 H), 7.72 (d, J = 8.3 Hz, 2H), 7.87 (d, J = 8.9 Hz, 2H)

³¹P NMR (109 MHz, CDCl₃) δ : -10.63 (s)

元素分析値 (C₄₈H₄₀O₂P₂として) :

計算値： C, 81.11, H, 5.67

分析値： C, 81.23, H, 5.83

【0055】実施例 8

本発明化合物(1)とロジウムの遷移金属錯体の合成：
 $\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})_2$ 13mg (0.05mmol)
 および(R)-7,7'-ビス(ジフェニルホスフィノメチル)-2,2'-ジメトキシ-1,1'-ビナフチル
 36mg (0.05mmol)を CDC_1_3 0.4ml
 中で攪拌した。この状態で、 ^{31}P NMR測定したところ、 $\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})(\text{L})$ のピークを観察できた。

【0056】 ^{31}P NMR (109MHz, CDC_1_3)
 δ : 25.78 (dd, $J_{\text{P-P}} = 333.1$, $J_{\text{Rh-P}} = 140.4$ Hz) および 40.68 (dd, $J_{\text{P-P}} = 33$
 3.1, $J_{\text{Rh-P}} = 142.7$ Hz)

【0057】実施例 9

エチル 2-シアノ-プロパノエート 127mg (1.0mmol)、メチルビニルケトン 0.12ml (1.

5mmol) および実施例8で得た $\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})(\text{L})$ 9.4mg (0.01mmol)をトルエン 5ml 中、0°Cで13時間攪拌した。反応混合物を濃縮したところエチル 5-オキソ-2-シアノ-2-メチル-ヘキサノエート 170mg (収率 86%) が得られた。高速体クロマトグラフィー (Daicel Chiral 0J) にて分析を行ったところ、73%eeであることが分かった。

【0058】実施例 10~12

エチル 2-シアノ-プロパノエートをイソプロピル 2-シアノ-プロパノエートおよびセブチル 2-シアノ-プロパノエートに代え、実施例9に準じてイソプロピル 5-オキソ-2-シアノ-2-メチル-ヘキサノエートおよびセブチル 5-オキソ-2-シアノ-2-メチル-ヘキサノエートを得た。反応条件を表1に、収率等の結果を表2にそれぞれ示す。

【0059】

【表1】

実施例	(A)~(B)中の記号			溶媒	反応温度 (°C)	反応時間 (時間)
	R ¹	R ²	R ³			
10	i-Pr	Me	Me	トルエン	30	3
11	i-Pr	Me	Me	ベンゼン	0	6
12	t-Bu	Me	Me	トルエン	0	11

【0060】

【表2】

実施例	収率 (%)	%ee	絶対配置
10	90	68	R
11	93	72	R
12	95	66	R

【0061】

【発明の効果】本発明の新規ジホスフィンは、不斉合成用配位子として優れたもので、ルテニウム、ロジウム等の遷移金属触媒と同時に用いると、不斉マイケル反応等

の不斉反応の触媒として、選択性、転化率、触媒活性等の面で、優れた性能を示すものである。

以上

フロントページの続き

(51) Int.CI.⁶
 C 07 F 15/00

識別記号

F I
 C 07 F 15/00

B
 E
 C

// C 07 B 53/00
 61/00
 C 07 M 7:00

300

C 07 B 53/00
 61/00
 300